

Compósitos de xerogéis de carbono/TiO₂

Carbon xerogel/TiO₂ composites

Adalgisa Reis Mesquita^{1,2}, Honória de Fátima Gorgulho¹,
Patrícia Benedini Martelli¹, Clascídia Aparecida Furtado³

¹ Programa de Pós Graduação em Física e Química de Materiais, Universidade Federal de São João Del Rei, FQMat/UFSJ, Praça Dom Helvécio, 74, Fábricas, CEP: 36301-160, São João Del Rei, Minas Gerais, Brasil.

² Instituto Federal do Sudeste de Minas Gerais, *Campus* Barbacena, IF Sudeste MG/Barbacena, Rua Monsenhor José Augusto, 204, CEP: 36205-18, São José, Barbacena, Minas Gerais, Brasil.

³ Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CDTN. Av. Presidente Antônio Carlos, 6.627, Campus da UFMG, CEP: 31270-901, Pampulha, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil.

e-mail: gorgulho@ufsj.edu.br, adalgisa.mesquita@ifsudestemg.edu.br, martelli@ufsj.edu.br

RESUMO

Xerogéis de carbono (CXs) são materiais constituídos por uma estrutura tridimensional formada por esferas nanométricas interligadas e poros interconectados. Diversos trabalhos apresentam os CXs como suporte para utilização em catálise. A principal vantagem destes suportes é que suas propriedades físicas e químicas superficiais podem ser adaptadas às exigências catalíticas. Neste trabalho, compósitos CX/TiO₂ foram sintetizados em etapa única, por polimerização/condensação sol-gel de solução formaldeído e resorcinol, com simultânea adição de nanopartículas de TiO₂ ou Ti(IV), seguido de secagem e tratamento térmico. Os compósitos foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG), difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman e isotermas de adsorção de nitrogênio (N₂) com determinação de área superficial (BET) e volume de poros (V_p). Os resultados mostraram a presença de uma mistura das fases anatase e rutilo do TiO₂ nos compostos obtidos. Através das imagens de MEV verificou-se grande homogeneidade na distribuição das partículas de TiO₂ no suporte de CX. As propriedades fotocatalíticas dos compósitos foram investigadas para fotodegradação de azul de metileno (AM). A cinética de degradação de azul de metileno ajustou-se ao modelo de pseudo primeira ordem. Observou-se um efeito sinérgico entre os sólidos, com um aumento da atividade fotocatalítica nos compósitos de CX/TiO₂, em relação ao TiO₂.

Palavras-chave: carbono xerogel, fotocatalise, óxido de titânio.

ABSTRACT

Carbon xerogels (CXs) are materials with three-dimensional structure of nano-sized balls and interconnected pores. CX have been widely applied as metal support for use in catalysis. The main advantage of these materials is that their physical and chemical properties can be adapted for each catalytic requirements. In this work, CX/TiO₂ compounds have been synthesized in a single step, which consisted in the polymerization sol-gel/condensation of resorcinol and formaldehyde solution, with simultaneous addition of TiO₂ nanoparticles or Ti(IV), followed by drying and heat treatment. The composites were characterized by thermogravimetric analysis (TG), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and adsorption isotherms of nitrogen (N₂) to determination of surface area (BET) and pore volume (V_p). The results showed the presence of a mixture of anatase and rutile phases in the composites. Although SEM images it was verified higher uniformity in the distribution of TiO₂ particles in CX support. The photocatalytic properties were investigated for the degradation of methylene blue (AM). The kinetics of the photocatalytic process was determined as the pseudo first-order model. There was a synergistic effect between the solids, with an increase of photocatalytic activity in composite CX/TiO₂, compared to TiO₂.

Keywords: carbon xerogels, photocatalysis, titanium dioxide.

1. INTRODUÇÃO

Carbonos porosos são normalmente obtidos via carbonização de precursores naturais ou sintéticos seguido

por ativação. Recentemente, pesquisas envolvendo a produção de carbonos nanoestruturados abriram novas perspectivas nesta área [1,2]. Um exemplo são os carbonos aerogéis e xerogéis, os quais são preparados a partir da policondensação de benzenos hidroxilados (fenol, catecol, resorcinol e hidroquinona) com aldeído (formaldeído e furfural). Quando o solvente que forma o gel é removido por evaporação normal da suspensão coloidal obtém-se o xerogel, que após pirólise gera o carbono xerogel (CX). Estes são materiais nanométricos, com predominância de mesoporos (até 50 nm) e grande aplicabilidade como suporte de metais para catálise [2-7].

Inicialmente, a estratégia usada para a preparação de metais suportados em CXs envolveu a promoção do contato entre o suporte e uma solução precursora, que contém a espécie ativa, a qual deverá interagir com a superfície do sólido. Essa interação pode ser de natureza eletrostática ou mesmo a formação de uma ligação química. Neste último caso, faz-se uso da funcionalização da superfície do carbono, visando a produção de sítios superficiais que se liguem a um complexo metálico através de uma reação química típica [8]. Essa metodologia tem sido usada para ligar complexos de Rh, Ir, Ni, Mn e Pt com grupos funcionais oxigenados presentes na superfície do CX [2,5-7,9-10]. Tal procedimento permite que o metal ancorado na superfície do carbono mantenha os sítios de vacâncias livres para coordenar com os reagentes, o que é crucial para a atividade do catalisador, entretanto estes procedimentos são onerosos e geram uma série de resíduos nocivos ao ambiente.

Uma nova abordagem é a produção direta de compósitos de CXs com metais, os quais, nesse caso, podem ser obtidos em uma única etapa [11-13]. De uma forma geral, o procedimento pode envolver a introdução inicial do metal na solução do precursor fenólico e, em seguida, realizar a condensação com formaldeído ou a impregnação do gel com solução dopante para posterior pirólise. A dopagem na etapa inicial do processo de condensação pode modificar as características morfológicas e texturais do CX, porém atribui melhor homogeneidade do metal do que a obtida quando a introdução do metal é feita após o gel ser formado.

A utilização de CX como suporte para TiO_2 foi recentemente relatada por Bailón-García *et al.* [14]. A abordagem utilizada por estes autores envolve a introdução do isopropóxido de titânio no meio reacional do resorcinol/formaldeído. Nesse processo as fases anatase e rutilo do TiO_2 foram observadas após a pirólise do gel a 900 °C. O TiO_2 é o principal material usado em processos fotocatalíticos, especialmente para degradação de corantes em meio aquoso [1,15-23]. Vários estudos mostram que a combinação do TiO_2 com o carbono melhora sua performance fotocatalítica. Essa associação potencializa a fotodegradação de contaminantes orgânicos devido aos seguintes fatores: aumento da adsorção do substrato como resultado da maior área e porosidade do carbono; ampliação na faixa do espectro de absorção da luz com o deslocamento para a região do visível devido à diminuição da energia de *gap* e, ainda, favorece o retardamento da recombinação do par elétron-buraco [1,13-14,18-20,22-26].

Neste trabalho, para a obtenção de compósitos de CX- TiO_2 , explorou-se a estratégia de dopagem na etapa inicial do processo de formação do gel de carbono, a fim de aplicação em fotocatálise.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os seguintes reagentes foram utilizados na síntese dos compósitos: resorcinol (R), $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$, 99%, Sigma Aldrich; formaldeído (F), H_2CO , solução aquosa a 37%, 10-15% de metanol como estabilizador, densidade 1,09 g/mL, Merck; carbonato de sódio (C), Na_2CO_3 , pureza 99,5 %, Merck; dióxido de titânio, TiO_2 , tamanho médio de partículas 21 nm, @P25, pureza 99,5 %, Sigma Aldrich; hexafluorotitanato de potássio (Ti), K_2TiF_6 , pureza 98,01 %, Sigma Aldrich; azul de metileno (AM), $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Casa da Química.

2.1 Obtenção dos compósitos

A síntese dos compósitos envolveu inicialmente a metodologia básica de polimerização sol-gel de R e F em presença de catalisador, C [4,27-28]. Utilizou-se a razão molar R/F (n_R/n_F) igual a 0,5 e a razão molar R/C (n_R/n_C) igual a 200. O resorcinol foi dissolvido juntamente com o catalisador em 100 mL de água a 50 °C, e em seguida o formaldeído foi adicionado à mistura sob agitação e aquecimento até 80 °C. A introdução de titânio na solução foi feita por dois caminhos: 1- adição direta de TiO_2 ; e 2- pela adição do sal hexafluorotitanato de potássio (K_2TiF_6). A massa do TiO_2 usada correspondeu às razões molares titânio/carbono total ($n_{\text{Ti}}/n_{\text{CT}}$) igual a 15 e 0,25. Para o caso do sal apenas a massa correspondente à $n_{\text{Ti}}/n_{\text{CT}} = 0,025$ foi usada pois testes preliminares mostraram que massas de sal maiores afetavam a formação do gel de carbono. A solução final, contendo o gel e o Ti foi deixada em agitação com banho-maria por 5 dias, a 80 °C. Após o período de cura, o gel foi retirado do erlenmeyer e deixado em acetona por 24 horas. A secagem foi realizada em estufa à vácuo a 100 °C por 24 horas. Após secagem o gel foi pirolizado em forno tubular (Jung LT3-3012), com

fluxo de nitrogênio constante à temperatura de 600 °C. Os materiais obtidos foram triturados em almofariz de ágata até obter 100 % passante em peneira com malha de 200 mesh. O resumo das amostras obtidas é apresentado na Tabela 1.

2.2 Caracterizações dos compósitos

As amostras foram caracterizadas por difratometria de raio X (DRX) utilizando um difratômetro de raio X (Shimadzu XRD-6000), operando em modo varredura de 10° a 90°, com radiação Cu K α ($\lambda = 1,54086 \text{ \AA}$) gerada a 30 kV e com corrente de 30 mA, com passos de 1 ° min⁻¹. A proporção de anatase (FA) nas amostras foi calculada segundo a equação 1 [29], que relaciona a intensidade do pico mais característico das fases anatase (IA; $2\theta = 25,3^\circ$) e rutilo (IR; $2\theta = 27,4^\circ$). A partir dos valores da fração de anatase calculou-se a de rutilo (FR=1-FA). A identificação das fases foi realizada por comparação com os padrões do National Bureau of Standards (U. S.) e com difratogramas publicados na literatura para os óxidos de titânio (anatase, rutilo e brookita) [1,20-23,30-33].

$$FA = 1/[1 + 1,265(I_{R(110)} / I_{A(101)})] \quad (1)$$

Análises termogravimétricas (TG) foram realizadas no analisador térmico simultâneo TGA-DTA (Shimadzu). As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 1000 °C, sob fluxo constante de ar (50 mL min⁻¹), a uma taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

As isotermas de adsorção de N₂ foram medidas no aparelho Micromeritics ASAP 2020, a 77 K. O pré-tratamento foi realizado a 573 K, sob vácuo. A área superficial (S_{BET}) foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e o volume de poros (V_p) pelo ponto simples a P/P₀ = 1.

Espectroscopia Raman, feita à temperatura ambiente em um espectrômetro Raman (Horiba Jobin Yvon iHR550), com 03 linhas de laser (488 nm; 514,5 nm; 633 nm), equipado com um microscópio confocal (Olympus BX-41), utilizando-se o laser verde: 514 nm (2.41 eV) na potência de 1 mW, e objetiva do microscópio em 50 vezes e 6 acumulações de 120 s.

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS), realizadas em microscópio eletrônico de varredura (Quanta FEG 3D FEI) e (FEG-MEV SIGMA VP).

As caracterizações por DRX, TG e isotermas de adsorção foram realizadas no Departamento de Ciências Naturais (DCNat) da Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ). As caracterizações por espectroscopia Raman e MEV foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) e no Centro de Microscopia (CM) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

2.3 Estudo da atividade fotocatalítica

O reator fotocatalítico consistiu de um béquer e um agitador magnético, dentro de uma caixa de madeira com uma fonte de luz. Foram utilizadas duas lâmpadas germicidas (lâmpada ultravioleta Osram) para a radiação, com 15 W de potência cada uma, totalizando 30 W de irradiação. Foram utilizados 50 mL de solução 10 ppm de AM e 10 mg do compósito, usado como fotocatalisador. O procedimento para estudo da degradação consistiu inicialmente em deixar o béquer com a solução por 30 minutos no escuro, onde se estabeleceu o equilíbrio de adsorção. Após este período as lâmpadas foram acesas, dando início ao processo de fotocatalise. A degradação dos corantes foi monitorada por medidas de absorção no espectrofotômetro UV-Vis (Cary 50 – Varian), alíquotas da solução foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados, filtradas e a leitura foi feita a 665 nm.

A cinética do processo de degradação fotocatalítica de compostos orgânicos pode ser tratada pelo modelo de primeira ordem (pseudo-primeira ordem). A equação usada para se obter a constante de velocidade, denominada constante aparente (K_{ap}), é dada pela equação 2:

$$\log(C_0 / C_t) = K_{ap} \times t \quad (2)$$

onde C₀ e C_t correspondem à concentração do composto no tempo zero e no tempo t. Através do gráfico ln(C₀/C_t) em função do tempo de radiação da luz (t) pode-se determinar o coeficiente angular, que é a constante de velocidade aparente de primeira ordem (K_{ap}). A atividade fotocatalítica em relação ao TiO₂ (AFT) pode ser obtida pela razão entre a constante aparente do compósito e a do TiO₂ segundo equação 3 [18]:

$$AFT = K_{ap(compósito)} / K_{ap(TiO_2)} \quad (3)$$

3. RESULTADOS

A Tabela 1 resume as amostras de compósitos preparadas a partir do gel de carbono. Os valores indicados de porcentagem de TiO_2 foram estimados através da análise termogravimétrica feita em atmosfera de ar sintético, Figura 1. As proporções das fases anatase (FA) e rutilo (FR), foram calculadas conforme equação 1, com as intensidades dos picos IA e IR obtidas através dos difratogramas de raio X dos compósitos, Figura 2. Os resultados das análises de adsorção de N_2 , utilizando o método BET, área superficial (S_{BET}) e volume de poros (V_p) encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Resumo das amostras preparadas

COMPÓSITOS	n_{Ti} / n_{CT}	% TiO_2 (TG)	FR	FA	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_p ($cm^3 g^{-1}$)
CXTi	0,025	29	0,39	0,61	384	0,72
CXTiO ₂ -0,25	0,25	64	0,31	0,69	243	0,47
CXTiO ₂ -15	15	97	0,35	0,65	76	0,17

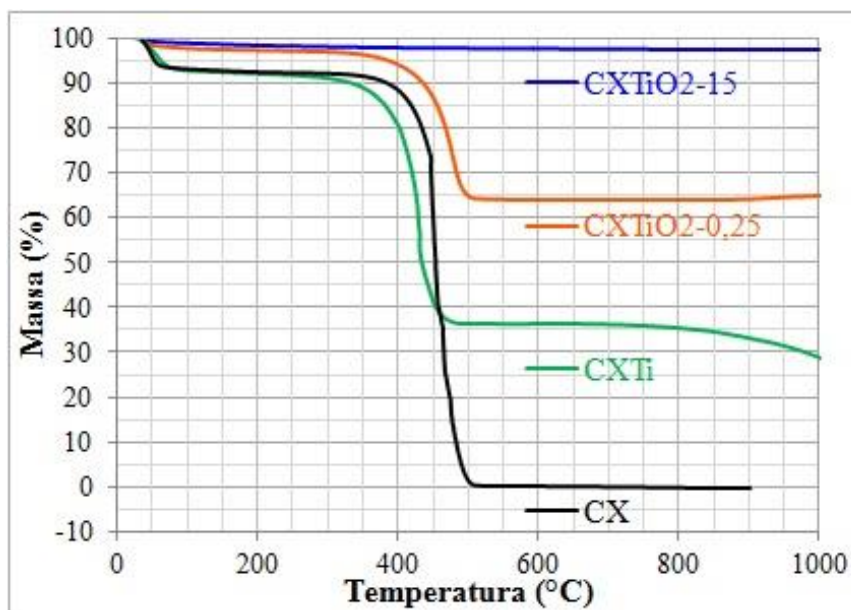


Figura 1: Análise termogravimétrica (TG) em atmosfera de ar sintético.

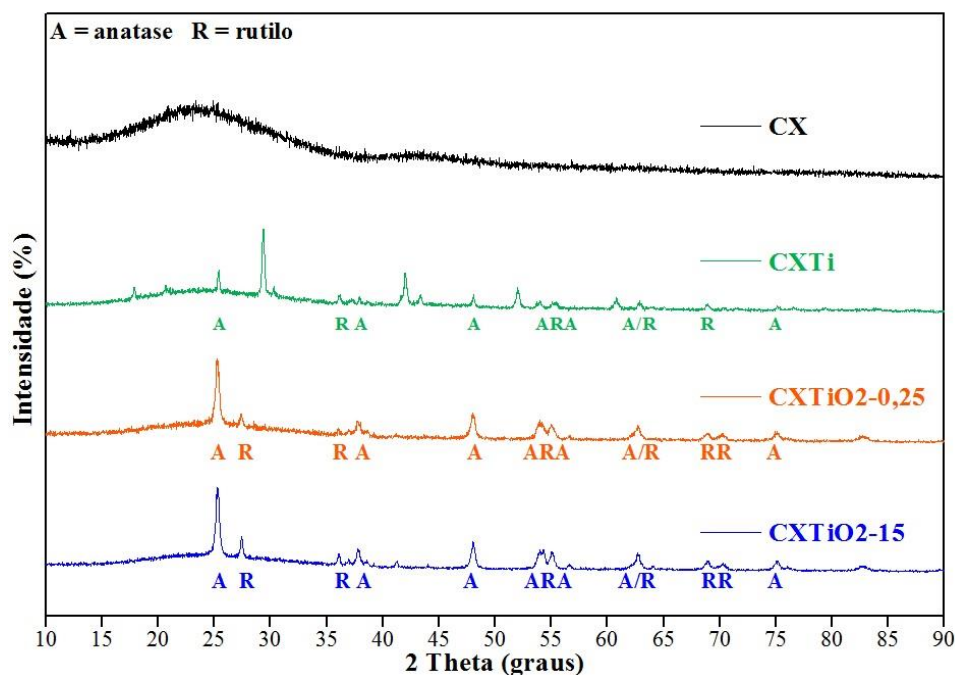


Figura 2: Difrátogramas de raio X dos compósitos.

O espectro Raman dos compósitos é mostrado na Figura 3, para a região de 1100 a 1800 cm^{-1} .

A morfologia dos compósitos foi analisada por MEV, Figura 4 (a-d) e a presença dos elementos titânio (Ti), oxigênio (O) e carbono (C) foi detectada por EDS, Figura 4 (a-c gráfico).

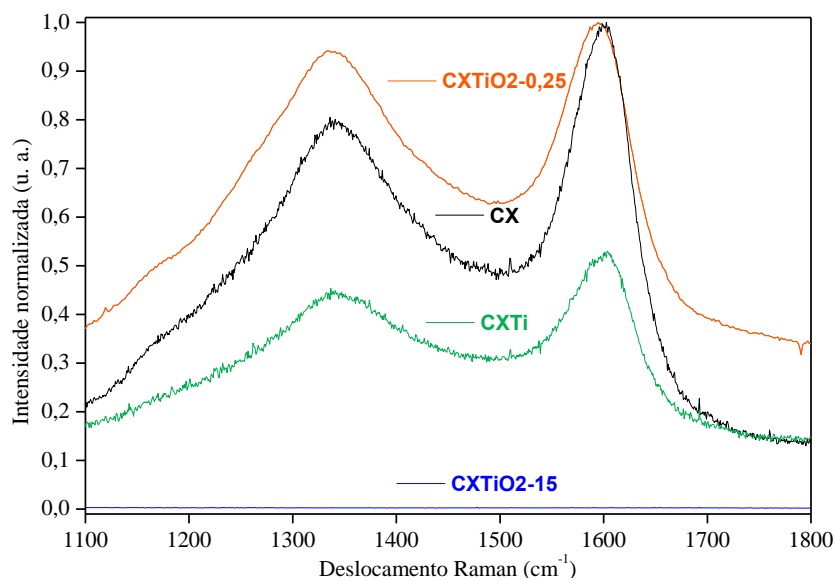


Figura 3: Espectro Raman dos compósitos.

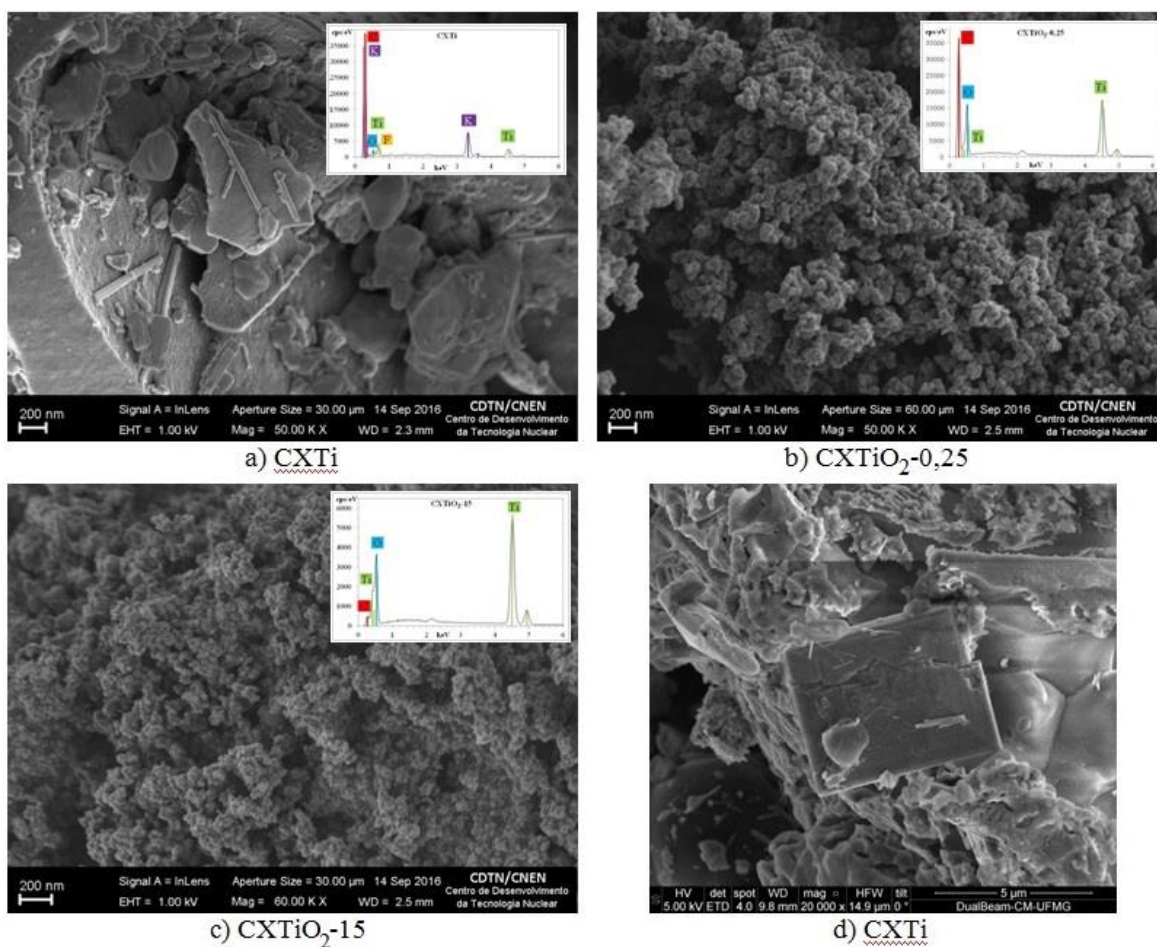


Figura 4: Imagens de MEV e de EDS obtidos para os compostos.

Os resultados obtidos para a fotocatalise do azul de metileno podem ser observados nas Figuras 5 e 6. Na Figura 5 pode-se verificar o comportamento dos picos de absorção do AM durante o processo de degradação usando o composto CXTiO₂-15 como modelo. Na Figura 6 são mostrados os valores da razão das concentrações no tempo zero e em diferentes momentos do processo de degradação (C_t/C_0).

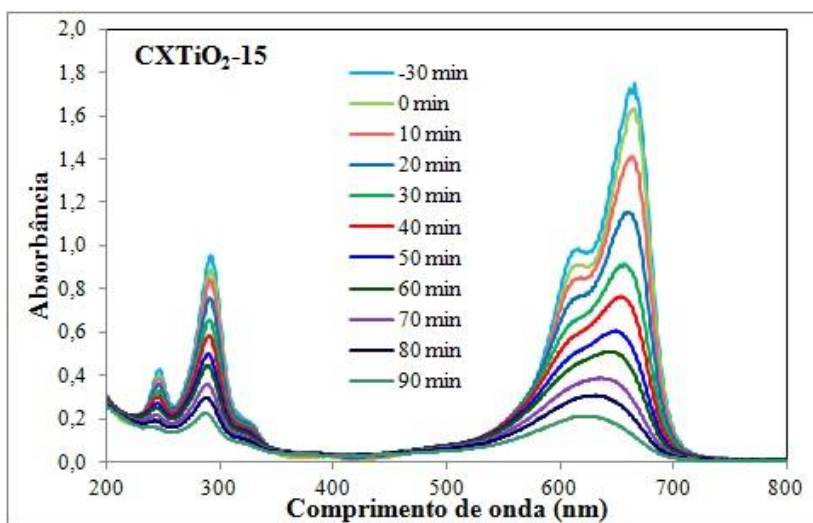


Figura 5: Espectro de absorção no UV-Vis obtido para o AM.

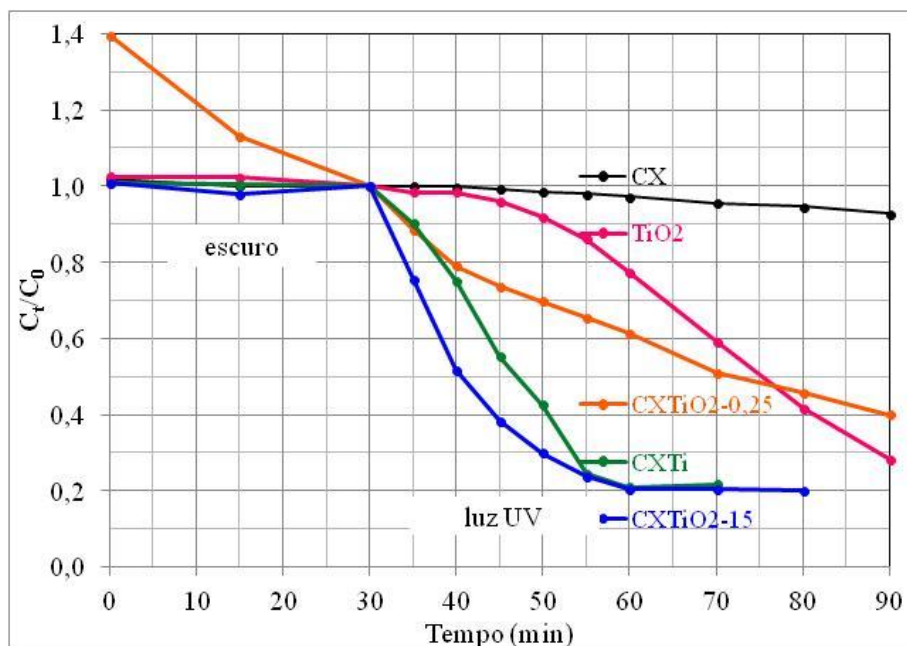


Figura 6: Degradação do azul de metileno.

A constante cinética aparente (K_{ap}) foi calculada segundo a equação 2, os resultados obtidos para o ajuste linear de pseudo-primeira ordem, K_{ap} e R^2 , bem como a atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2 encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Constante aparente de pseudo-primeira ordem (K_{ap}), coeficiente de determinação (R^2) e atividade fotocatalítica em relação ao TiO_2 (AFT).

COMPÓSITO	K_{ap} (min^{-1})	R^2	AFT
CX	$1,30 \times 10^{-3}$	0,974	0,05
TiO_2	$2,54 \times 10^{-2}$	0,947	1,00
CXTi	$4,84 \times 10^{-2}$	0,982	1,91
CXTiO ₂ -0,25	$1,83 \times 10^{-2}$	0,978	0,72
CXTiO ₂ -15	$5,85 \times 10^{-2}$	0,993	2,30

4. DISCUSSÃO

Apesar da baixa razão inicial de Ti em relação ao carbono, verifica-se que a utilização do sal de Ti(IV) produz um compósito final com 29% de TiO_2 (Tabela 1 e Figura 1). Além disso, a análise de DRX, Figura 2, confirma que o sal de Ti(IV) gera no produto final o TiO_2 nas formas rutilo (tetragonal) e anatase (tetragonal). As fases brookita e anatase são formadas em mais baixas temperaturas, e consideradas metaestáveis, pois se transformam na fase rutilo, a qual é mais estável termodinamicamente [34-37]. Em geral observa-se a fase anatase a partir de baixas temperaturas, da ordem de 450 °C, sendo esta relacionada à maior atividade fotocatalítica do óxido [36-38]. No caso dos compósitos com CX, os testes preliminares indicaram que a fase rutilo predominava quando a pirólise do gel de carbono dopado com TiO_2 , ou com o sal de Ti(IV), era realizada em temperaturas acima de 600°C. Esse comportamento também foi verificado em outros trabalhos da literatura, os quais mostram que a transição da fase anatase para rutilo ocorre em temperaturas maiores que 650 °C [36-38]. Dessa forma todos os compósitos estudados neste trabalho foram produzidos a 600°C. No caso dos compósitos CXTiO₂-0,25 e CXTiO₂-15, os DRXs mostrados na Figura 2 apresentam as fases anatase e rutilo, com picos de maior intensidade para a primeira. Verifica-se que não existem grandes variações nos resultados das proporções das fases anatase e rutilo (FA e FR – Tabela 1), o que pode ser explicado pelo fato de que todas as amostras foram produzidas a 600°C.

Com relação aos resultados apresentados na Tabela 1, observa-se que as amostras contendo maior proporção de carbono possuem maior área superficial e volume total de poros, o que é esperado devido às

características texturais dos CXs.

Através de espectroscopia Raman a presença de carbono foi confirmada para os compósitos CXTi e CXTiO₂-0,25. O espectro é mostrado na Figura 3, onde se pode identificar a banda em 1602 cm⁻¹, denominada “banda G”, que é atribuída ao movimento das ligações sp² do carbono na estrutura gráfica. Outra banda pode ser observada em 1340 cm⁻¹, denominada “banda D”, que é atribuída à presença de uma estrutura desordenada de carbonos, cristalitos pequenos, o qual gera vibrações das ligações sp² não verificadas para a estrutura puramente gráfica [40-41]. No caso da amostra CXTiO₂-15 o carbono não foi identificado no espectro Raman, porém sua presença nesta amostra pode ser verificada na análise de MEV através da técnica de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (EDS), Figura 5, discutida a seguir.

A morfologia dos compósitos, Figura 4 (a-d), indica a presença de nódulos esféricos arranjados em uma estrutura tridimensional. Esse aspecto característico dos CXs é verificado nas imagens das amostras CXTiO₂-0,25 e CXTiO₂-15. A presença dos elementos titânio (Ti), oxigênio (O) e carbono (C) foi detectada por EDS para todas as amostras, gráficos na Figura 4 (a-c).

Observa-se que na amostra de CXTi ocorreu a formação de cristais tetragonais irregulares de 5-10 µm. A forma dos cristalitos apresenta tanto o hábito prismático acicular, condizente com a estrutura da fase rutilo, quanto o hábito tabular bipiramidal, condizente com a estrutura da fase anatase [42-43], Figura 4-d. Para esta amostra também foi verificado por EDS a presença dos elementos potássio (K) e flúor (F) os quais são provenientes do sal usado na síntese, gráfico na Figura 4 (a).

A atividade fotocatalítica dos compósitos foi avaliada para a descoloração do azul de metileno (AM), que é um dos corantes mais estudados, e por isso tem sido usado como molécula sonda para medir as propriedades fotocatalíticas de vários materiais [1,15-16,18,21,23,38,44-46]. Este corante apresenta espectro de absorção na faixa de 200-800 nm, com picos localizados em 245, 292, 612 (ombro) e 664 nm (Figura 5). Este último pico é o mais intenso e por isso tem sido usado por vários autores para acompanhar sua degradação em processos fotocatalíticos [1,18,21,23,38,44]. Na Figura 5 pode-se verificar o comportamento dos picos de absorção do AM durante o processo de degradação usando o compósito CXTiO₂-15 como modelo. Nos primeiros 30 minutos, o compósito fica em contato com a solução de AM no escuro e, portanto, a degradação fotocatalítica não ocorre. Após esse período a degradação é iniciada e a intensidade da banda de absorção em 664 nm decresce. Na Figura 6 é mostrado o valor da razão das concentrações no tempo zero e em diferentes momentos do processo de degradação. No caso da amostra CXTiO₂-0,25, mesmo no escuro a concentração de AM decresce indicando que ocorre adsorção do corante pelo compósito. Entretanto a concentração continua a diminuir após exposição à luz, indicando que também pode ocorrer fotocatalise após o período de 30 minutos preliminares.

Tabela 3: Valores da constante aparente (K_{ap}) obtidos na literatura.

[REFERÊNCIA]	FOTOCATALISADOR	AMOSTRA	LÂMPADA	K_{AP} (min ⁻¹)
[1]	TiO ₂ comercial	P25	halógena (500 W)	6,88 x 10 ⁻⁴
[1]	TiO ₂ com óxido de grafeno (GO)	n _{GO} /n _{Ti} = 2	halógena (500 W)	1,44 x 10 ⁻³
[15]	TiO ₂ preparado com sebutóxido de titânio	TiO ₂	Xe (300 W) c/ filtro UV	1,0x10 ⁻³
[15]	TiO ₂ /quitosana (CS) dopado com paládio (Pd)	Pd/TiO ₂ -CS	Xe (300 W) / filtro UV	1,4x10 ⁻²
[16]	TiO ₂	TiO ₂ (P25)	fluorescente (30 W)	2,02x10 ⁻³
[16]	TiO ₂ codopado com itérbio e nitrogênio	Yb-N-TiO ₂	fluorescente (30 W)	9,10x10 ⁻³
[18]	TiO ₂	TiO ₂ (P25)	halide	4,50 x 10 ⁻³
[18]	TiO ₂ – carbono (C) mistura (10:1). C obtido de rochas amoxidadas (NH ₃ /ar) e ativadas (800 °C).	PNA	halide	2,39x10 ⁻²
[21]	TiO ₂ dopado com nitrogênio e cobre	3N-2Cu-TiO ₂	Xe (150 W)	1,17 x 10 ⁻²
[23]	TiO ₂	TiO ₂ (P25)	Mercúrio (125 W)	3,30
[23]	TiO ₂ preparado com isopropóxido de titânio e surfactantes.	T4	Mercúrio (125 W)	3,48
[45]	Óxido binário de Cr-Ti com 10 % de Cr ³⁺	Ti-10Cr	UV	5,2x10 ⁻³
[46]	18 % GO reduzido / 60 % BiVO ₄ / 25 % TiO ₂	GBT4	halógena (500 W)	4,59x10 ⁻¹

Pode-se verificar que no caso das amostras CXTi e CXTiO₂-15 não ocorreu adsorção significativa do corante pelos catalisadores durante o tempo de equilíbrio no escuro (30 min iniciais) pois nesta faixa de tempo não se verifica descoloração do AM. Após exposição à luz UV observa-se a diminuição progressiva da concentração do corante. Com base na inclinação da curva e nos valores de K_{ap} (Tabela 2) a ordem crescente

da eficiência para a fotodegradação é $\text{CXTiO}_2\text{-}0,25 < \text{TiO}_2 < \text{CXTi} < \text{CXTiO}_2\text{-}15$. A razão entre os valores de K_{ap} apontam para um aumento na atividade fotocatalítica de 1,9 e 2,3 vezes, respectivamente, para o CXTi e $\text{CXTiO}_2\text{-}15$ em relação ao TiO_2 puro. Indicando, para estas amostras, a sinergia fotocatalítica entre TiO_2 e CX [4,14,39,47].

A constante de velocidade (K_{ap}) pode ser usada como parâmetro de comparação da taxa da reação fotocatalítica dos compósitos estudados com outros dados da literatura. No entanto, não podemos fazer uma comparação direta devido as diferentes variáveis utilizadas, como: concentração da solução de AM, massa do fotocatalisador utilizada, pH da reação, relação $n_{\text{Ti}}/n_{\text{C}}$ dos compósitos e o tipo de lâmpada utilizada na degradação do AM. Os dados apresentados na Tabela 3 referem-se ao melhor resultado apresentado em cada uma das referências citadas. Dessa forma, podemos observar que a K_{ap} dos materiais obtidos neste trabalho, $5,85 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ e $4,84 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente para o $\text{CXTiO}_2\text{-}15$ e CXTi, representam alta atividade fotocatalítica para estes compósitos.

5. CONCLUSÕES

A metodologia para síntese dos compósitos apresentou-se eficaz para produção de compósitos de TiO_2 com predominância da fase anatase e grande homogeneidade na distribuição do TiO_2 sobre CX. Os compósitos com maior teor de C apresentaram maior área superficial e maior volume de poros. A morfologia observada por MEV é condizente tanto com as esferas características dos CXs, como com a estrutura cristalina do TiO_2 . Todos os compósitos preparados apresentaram atividade fotocatalítica, sendo superior em relação ao TiO_2 para as amostras CXTi e $\text{CXTiO}_2\text{-}15$. Os valores de K_{ap} obtidos foram da mesma ordem de outros estudos mostrados na literatura, entretanto a simplicidade do método é uma vantagem dos compósitos preparados neste trabalho.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a: Instituto Federal Sudeste Minas Gerais (IF Sudeste MG), Universidade Federal de São João Del Rei (UFSJ), Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] CONG, Y., LONG, M., CUI, Z., *et al.*, “Anchoring a uniform TiO_2 layer on graphene oxide sheets as an efficient visible light photocatalyst”, *Applied Surface Science*, v. 282, pp. 400–407, Oct. 2013.
- [2] SAMANT, P. V., FERNANDES, J. B., RANGEL, C. M., *et al.*, “Carbon xerogel supported Pt and Pt–Ni catalysts for electro-oxidation of methanol in basic medium”, *Catalysis Today*, v. 102-103, pp. 173-176, May. 2005.
- [3] JOB, N., HEINRICHS, B., LAMBERT, S., *et al.*, “Carbon xerogels as catalyst supports: Study of mass transfer”, *AIChE Journal*, v. 52, n. 8, pp. 2663–2676, May. 2006.
- [4] MALDONADO-HÓDAR, F. J., “Advances in the development of nanostructured catalysts based on carbon gels”, *Catalysis Today*, v. 218-219, pp. 43-50, Dec. 2013.
- [5] FIGUEIREDO, J. L., PEREIRA, M. F. R., SERP, P., *et al.*, “Development of carbon nanotube and carbon xerogel supported catalysts for the electro-oxidation of methanol in fuel cells”, *Carbon*, v. 44, n. 12, pp. 2516-2522, Jul. 2006.
- [6] JOB, N., PEREIRA, M. F. R., LAMBERT, S., *et al.*, “Highly dispersed platinum catalysts prepared by impregnation of texture-tailored carbon xerogels”, *Journal of Catalysis*, v. 240, n. 2, pp. 160-171, Apr. 2006.
- [7] LIU, S., ZHANG, H., XU, Z., *et al.*, “Nitrogen-doped carbon xerogel as high active oxygen reduction catalyst for direct methanol alkaline fuel cell”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 37, n. 24, pp. 19065-19072, Dec. 2012.
- [8] MAHATA, N., SILVA, A. R., PEREIRA, M. F. R., *et al.*, “Anchoring of a $[\text{Mn}(\text{salen})\text{Cl}]$ complex onto mesoporous carbon xerogels”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 311, n. 1, pp. 152–158, Jul. 2007.
- [9] MACHADO, B. F., GOMES, H. T., SERP, P., *et al.*, “Carbon xerogel supported noble metal catalysts for fine chemical applications”, *Catalysis Today*, v. 149, n. 3–4, pp. 358-364, Jan. 2010.

- [10] ORGE, C. A., ÓRFÃO, J. J. M., PEREIRA, M. F. R., “Carbon xerogels and ceria–carbon xerogel materials as catalysts in the ozonation of organic pollutants”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 126, n. 25, pp. 22-28, Sep. 2012.
- [11] LIU, S., DENG, C., YAO, L., *et al.*, “The key role of metal dopants in nitrogen-doped carbon xerogel for oxygen reduction reaction”, *Journal of Power Sources*, v. 269, pp. 225-235, Dec. 2014.
- [12] KICIŃSKI, W., BYSTRZEJEWSKI, M., RÜMMELI, M. H., *et al.*, “Porous graphitic materials obtained from carbonization of organic xerogels doped with transition metal salts”, *Bulletin of Materials Science*, v. 37, n. 1, pp.141 -150, Feb. 2014.
- [13] MALDONADO-HÓDAR, F. J., MORENO- CASTILLA, C., RIVERA-UTRILLA, J., “Synthesis, pore texture and surface acid–base character of TiO₂/carbon composite xerogels and aerogels and their carbonized derivatives”, *Applied Catalysis A: General*, v. 203, n. 1, pp. 151–159, Sep. 2000.
- [14] – BAILÓN-GARCÍA, E., ELMOUWAHIDI, A., ÁLVAREZ, M. A., *et al.*, “New carbon xerogel-TiO₂ composites with high performance as visible-light photocatalysts for dye mineralization”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 201, pp. 29-40, Feb. 2017.
- [15] ABDELAAL, M. Y., MOHAMED, R. M., “Novel Pd/TiO₂ nanocomposite prepared by modified sol–gel method for photocatalytic degradation of methylene blue dye under visible light irradiation”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 576, pp. 201–207, Nov. 2013.
- [16] ZHANG, J., XU, L. J., ZHU, Z. Q., *et al.*, “Synthesis and properties of (Yb, N)-TiO₂ photocatalyst for degradation of methylene blue (MB) under visible light irradiation”, *Materials Research Bulletin*, v. 70, pp. 358–364, Oct. 2015.
- [17] SEFTEL, E. M., NIARCHOS, M., MITROPOULOS, CH., *et al.*, “Photocatalytic removal of phenol and methylene-blue in aqueous media using TiO₂@LDH clay nanocomposites”, *Catalysis Today*, v. 252, pp. 120–127, Sep. 2015.
- [18] MATOS, J., HOFMAN, M., PIETRZAK, R., “Synergy effect in the photocatalytic degradation of methylene blue on a suspended mixture of TiO₂ and N-containing carbons”, *Carbon*, v. 54, pp. 460–471, Apr. 2013.
- [19] LIU, H., DONG, X., WANG, X., *et al.*, “A green and direct synthesis of graphene oxide encapsulated TiO₂ core/shell structures with enhanced photoactivity”, *Chemical Engineering Journal*, v. 230, pp. 279–285, Aug. 2013.
- [20] YU, X., LIU, J., YU, Y., *et al.*, “Preparation and visible light photocatalytic activity of carbon quantum dots/TiO₂ nanosheet composites”, *Carbon*, v. 68, pp. 718–724, Mar. 2014.
- [21] JAISWAL, R., BHARAMBE, J., PATEL, N., *et al.*, “Copper and nitrogen co-doped TiO₂ photocatalyst with enhanced optical absorption and catalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 168-169, pp. 333–341, Jun. 2015.
- [22] LI, Y., ZHANG, S., YU, Q., *et al.*, “The effect of activated carbon supports on the structure and properties of TiO₂ nanoparticles prepared by a sol–gel method”, *Applied Surface Science*, v. 253, n. 23, pp. 9254–9258, Sep. 2007.
- [23] ATHANASIOU, A., MITSIONIS, A., VAIMAKIS, T., *et al.*, “A novel route for the production of TiO₂ photocatalysts with low energy gap, via Triton-X and oleic acid surfactants”, *Applied Surface Science*, v. 319, pp. 143–150, Jun. 2014.
- [24] MAO, C. C.; WENG, H. S. “Promoting effect of adding carbon black to TiO₂ for aqueous photocatalytic degradation of methyl orange”, *Chemical Engineering Journal*, v. 155, n. 3, pp. 744–749, Dec. 2009.
- [25] CONG, Y., Li, X., Qin, Y., *et al.*, “Carbon doped TiO₂ coating on multiwalled carbon nanotubes with higher visible light photocatalytic activity”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 107, n. 1-2, pp. 128–134, Aug. 2011.
- [26] DAI, K., ZHANG, X., FAN, K., *et al.*, “Hydrothermal synthesis of singlewalled carbon nanotube–TiO₂ hybrid and its photocatalytic activity”, *Applied Surface Science*, v. 270, pp. 238–244, Apr. 2013.
- [27] PEKALA, R. W., “Organic aerogels from de policondensation of resorcinol Whit formaldehyde”, *Journal of Materials Science*, v. 24, n. 9, pp. 3221-3227, Sep. 1989.
- [28] CALVO, E. G., MENÉNDEZ J. Á., ARENILLAS, A., “Designing Nanostructured Carbon Xerogels”, In: RAHMAN, M. M. (ed), *Nanomaterials*, Capítulo 9, InTech, 2011,

<http://www.intechopen.com/books/nanomaterials/designing-nanostructured-carbon-xerogels>. Acessado em junho de 2017.

- [29] SPURR, R. A., MYERS, H., “Quantitative analysis of anatase-rutile mixtures With an X-Ray diffractometer”, *Analytical Chemistry*, v. 29, n. 5, pp. 760–762, May. 1957.
- [30] SWANSON, H. E., MORRIS, M. C., EVANS, E. H., *et al.*, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards (U.S.), v. 25, n. 7, pp. 82, 1969.
- [31] SWANSON, H. E., MORRIS, M. C., EVANS, E. H., *et al.*, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards (U.S.), v. 25, n. 7, pp. 83, 1969.
- [32] SWANSON, H. E., MORRIS, M. C., EVANS, E. H., *et al.*, *Standard X-ray Diffraction Powder Patterns*, National Bureau of Standards (U.S.), v. 25, n. 3, pp. 57, 1964.
- [33] APOPEI, P., CATRINESCU, C., TEODOSIU, C., *et al.*, “Mixed-phase TiO₂ photocatalysts: Crystalline phase isolation and reconstruction, characterization and photocatalytic activity in the oxidation of 4-chlorophenol from aqueous effluents”, *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160–161, pp. 374–382, Nov. 2014.
- [34] BJELAJAC, A., DJOKIC, V., PETROVIC, R., *et al.*, “Visible light-harvesting of TiO₂ nanotubes array by pulsed laser deposited CdS”, *Applied Surface Science*, v. 309, pp. 225–230, Aug. 2014.
- [35] OHTANI, B., “Photocatalysis A to Z – What we know and what we do not know in a scientific sense”, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, v. 11, n. 4, pp. 157–178, Dec. 2010.
- [36] TRYBA B., TOYODA, M., MORAWSKI, A. W., *et al.*, “Photocatalytic activity and OH radical formation on TiO₂ in the relation to crystallinity” *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 71, n. 3-4, pp. 163–168, Feb. 2007.
- [37] FELTRIN, J., SARTOR, M. N., DE NONI JR., A., *et al.*, “Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade”, *Cerâmica*, v. 59, n. 352, pp. 620-632, Out./Dez. 2013.
- [38] DIEBOLD, U., “The surface science of titanium dioxide”, *Surface Science Reports*, v. 48, n. 3-5, pp. 53-229, Jan. 2003.
- [39] SHAO, X., LU, W., ZHANG, R., *et al.*, “Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-C hybrid aerogels for methylene blue degradation”, *Scientific Reports*, v. 3, 3018, Oct. 2013.
- [40] ZICKLER, G. A., SMARSLY, B., GIERLINGER, N., *et al.*, “A reconsideration of the relationship between the crystallite size La of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy”, *Carbon*, v. 44, pp. 3239–3246, Aug. 2006.
- [41] CHU, P. K., LI, L., “Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films”, *Materials Chemistry and Physics*, v. 96, n. 2-3, pp. 253–277, Apr. 2006.
- [42] FUJISHIMA, A., ZHANG, X., TRYK, D. A., “TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena”, *Surface Science Reports*, v. 63, pp. 515-582, Dec. 2008.
- [43] NEVES, P. C. P., SCHENATO, F., BACHI, F. A., *Introdução a Mineralogia Prática*, 3. ed., Canoas, Editora da ULBRA, 2011.
- [44] LIBERATTI, V. R., AFONSO, R., LUCILHA, A. C., *et al.*, “Fotocatálise do azul de metileno na presença de óxido de bismuto sob irradiação de luz UV e solar”, *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*, v. 35, n. 1, p. 55-62, Jan./Jun. 2014.
- [45] RAUF, M. A., MEETANI, M. A., KHALEEL, A., *et al.*, “Photocatalytic degradation of methylene blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS”, *Chemical Engineering Journal*, v. 157, n. 2-3, pp. 373–378, Mar. 2010.
- [46] NANAKKAL, A. R., ALEXANDER, L. K., “Graphene/BiVO₄/TiO₂ nanocomposite: tuning band gap energies for superior photocatalytic activity under visible light”, *Journal of Materials Science*, v. 52, n. 13, pp. 7997–8006, Jul. 2017.
- [47] BAILÓN-GARCÍA, E., CARRASCO-MARÍN, F., PÉREZ-CADENAS, A. F., MALDONADO-HÓDAR, F. J., “Chemoselective Pt-catalysts supported on carbon-TiO₂ composites for the direct hydrogenation of citral to unsaturated alcohols”, *Journal of Catalysis*, v. 344, pp. 701-711, Dec. 2016.